



1/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003179835

WPI Acc No: 1981-40386D/198123

**Ion, atom, or molecule sensor - with bipolar transistor with perforated gate as sensor**

Patent Assignee: HOFFLINGER B (HOFF-I)

Inventor: DOBOS K; HOFFLINGER B

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2947050	A	19810527	DE 2947050	A	19791122	198123 B
DE 2947050	C	19861211				198650

Priority Applications (No Type Date): DE 2947050 A 19791122

Abstract (Basic): DE 2947050 A

A device for the detection of the presence of ions, atoms and molecules in gases or solutions consists of a semiconductor substrate (1) with an insulating coating (2) (which can be designed as a pn-junction with reversed polarity in the substrate) and a conductive layer. (3) The latter has perforations so that the ions can come into contact with both coatings.

If designed as an MOS transistor, the substrate includes doped regions (9) of the opposite conductivity as drain and source, and the perforated coating is used as the gate.

The gases or solutions can thus reach the insulator boundary and produce under the gate a change of the work function which can be measured as a voltage, threshold voltage or capacitance change.

Derwent Class: J04; L03; S03; U12

International Patent Class (Additional): G01N-027/12; H01L-029/78

?

RECEIVED  
MAY 31 2002  
TC 1700

COPY OF PAPERS  
ORIGINALLY FILED



2001703159  
①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 2947 050 C2

②① Aktenzeichen: P 29 47 050.6-52  
②② Anmeldetag: 22. 11. 79  
④③ Offenlegungstag: 27. 5. 81  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 11. 12. 86

⑤① Int. Cl. 4:  
G 01 N 27/12  
H 01 L 29/78  
H 01 L 29/94  
H 01 L 29/86

DE 2947 050 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Höfflinger, Bernd, Prof. Dr.rer.nat.; Dobos, Karoly,  
Dr., 4600 Dortmund, DE

⑦② Erfinder:

gleich Patentinhaber

⑤⑥ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-AS 18 05 624  
FR 24 11 490  
US 41 58 807

IEEE-Trans. Bio. Med. Eng., Bd. 17, (1970), S. 70;

⑤④ Anordnung zum Nachweis von Ionen, Atomen und Molekülen in Gasen oder Lösungen

DE 2947 050 C2

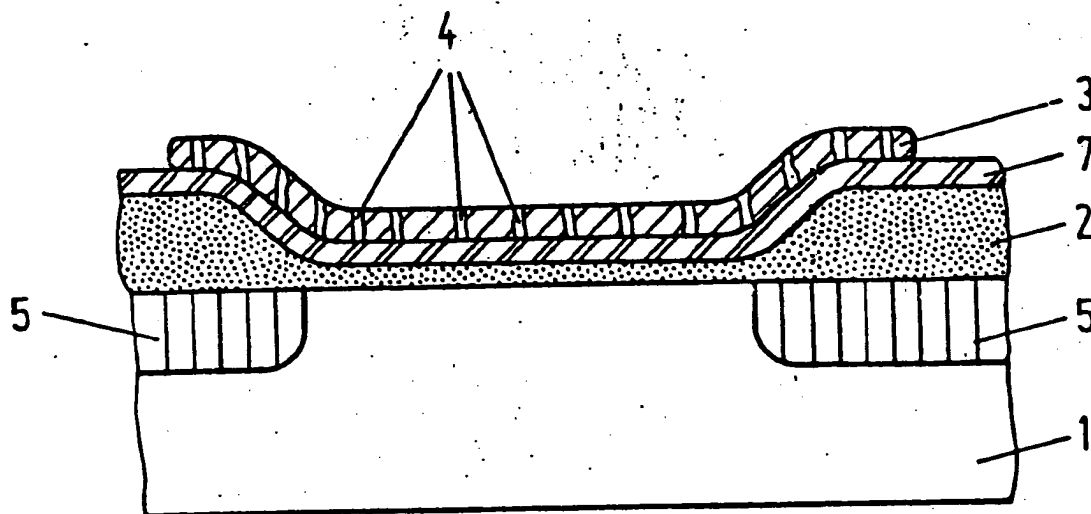


Bild 1a

## Patentansprüche:

1. Anordnung zum Nachweis von Ionen, Atomen und Molekülen in Gasen oder Lösungen unter Verwendung einer Halbleiterstruktur, die aus einer halbleitenden Schicht (1), einer isolierenden Schicht (2) und einer weiteren elektrisch leitenden Schicht (3) besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterstruktur als Kondensatorstruktur vorliegt und daß die elektrisch leitende Schicht (3) Öffnungen aufweist, derart, daß die nachzuweisenden Teilchen außer mit der Schicht (3) auch mit der Schicht (2) in Berührung kommen können.
2. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterstruktur als MIS-Transistor ausgeführt ist, wobei in der halbleitenden Schicht (1) dotierte Bereiche (5) als Drain- und Sourceanschlüsse mit zur Schicht (1) entgegengesetztem Leitungstyp eingebracht sind.
3. Anordnung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die isolierende Schicht (2) einen oder mehrere Festkörper, eine oder mehrere Flüssigkeiten, Gas oder Vakuum, einen in Sperrichtung gepolten pn-Übergang oder eine Kombination aus den genannten Schichten enthält.
4. Anordnung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Selektivität erreichbar ist, wenn die Löchergröße in der elektrisch leitenden Schicht (3) in der Größenordnung der Abmessungen der nachzuweisenden Teilchen liegt und das Material der elektrisch leitenden Schicht (3) die nachzuweisenden Teilchen bevorzugt absorbiert.
5. Anordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Selektivität erreichbar ist durch eine zusätzliche, unter oder auf der elektrisch leitenden Schicht (3) aufgebrachte Schicht (16).
6. Anordnung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht unter oder auf der elektrisch leitenden Schicht (3) als Molekularsieb, oder eine Schicht mit Molekularsiebeigenschaften, ein organisches oder anorganisches Polymer, eine ionenselektive Schicht oder eine Schicht mit ionenselektiven Eigenschaften eines lösungsmittelhaltigen oder spezielle chemische Verbindungen enthaltenden organischen oder anorganischen Materials oder als eine katalytisch wirkende Schicht oder als eine Schicht mit veränderbaren dielektrischen Eigenschaften ausgeführt ist oder eine Kombination aus den genannten Schichten enthält.
7. Anordnung zum selektiven Nachweis einer bestimmten Teilchensorte unter verschiedenen Umweltbedingungen, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Anordnungen nach Anspruch 1 bis 6 miteinander verschaltet sind.
8. Anordnung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Anordnungen nach Anspruch 1 bis 6 unterschiedliche Substrate, Dotierungen und/oder Elektrodenmaterialien aufweisen.
9. Anordnung nach Anspruch 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als integrierte Schaltung ausgeführt ist.
10. Anordnung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die integrierte Schaltung eine Signalverarbeitungsschaltung umfaßt.
11. Verfahren zur Herstellung von Anordnungen nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet,

daß die elektrisch leitende Schicht (3) durch Aufbringen von Elektrodenmaterialien hergestellt wird, mit anschließendem Ausätzen durch Photolithographieprozesse oder mit Vakuumätzen oder mit anschließender Ionenimplantation oder mit anschließender Temperung oder mit anschließender Sputterung.

12. Verfahren zur Herstellung von Anordnungen nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitende Schicht (3) hergestellt wird durch gitter- oder streifenförmiges Aufbringen von Elektrodenmaterial.

13. Verfahren zur Herstellung von Anordnungen nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitende Schicht (3) hergestellt wird durch Aufbringen so dünner Schichten von Elektrodenmaterial, daß die isolierende Schicht (2) zahlreiche kleine unbedeckt gebliebene Flächen enthält.

14. Verfahren zur Herstellung von Anordnungen nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitende Schicht (3) hergestellt wird durch den Aufbau einer Elektrodenschicht aus Körnern, die untereinander zusammenhängen, zwischen denen aber Kanäle bleiben.

15. Verfahren zur Herstellung von Anordnungen nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitende Schicht (3) hergestellt wird durch sinterartige Verfahren beim Aufbringen von Elektrodenmaterial.

Die Erfindung betrifft eine Anordnung nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und ein Verfahren zur Herstellung derartiger Anordnungen.

Es ist bekannt, daß  $H^+$ ,  $H_2O$ -Dampf usw. durch Eindringen in oder Anlagerung an einen offenliegenden pn-Übergang eines Bipolartransistors die Transistorfunktion beeinflusst und die vorgenannten Gase somit indirekt nachgewiesen werden können.

In dem Patent DE-AS 18 05 624 ist dieser Effekt bei einer Diodenstruktur verwendet worden. Diese Diodenstruktur ist aus einer organischen p und n Schicht aufgebaut. Damit das Gas den p-n Übergang erreicht, müssen bei dieser Struktur die Halbleiterschichten und eine der beiden Stromzuführungselektroden mit Löchern versehen werden. Hier spielt die löcherhaltige Elektrode, im Gegensatz zu unserer Kondensatorstruktur, nur eine passive Rolle, weil das Signal infolge der Gaseinwirkung am p-n Übergang entsteht.

Es ist weiter bekannt der MIS (Metal-Isolator-Silizium)-Wasserstoff Sensor mit Pd-Gate in US Patent 40 58 368. In ihm gelingt die Beeinflussung der Metall-Isolator-Grenzfläche durch  $H_2$  dadurch, daß Wasserstoff durch das Pd-Metall zu dieser Grenzfläche diffundiert und dort die Austrittsarbeit für Elektronen modifiziert. Die Wirksamkeit dieses Nachweisverfahrens ist jedoch auf Stoffe begrenzt, die durch die Gate-Elektrode hindurchdiffundieren können (hier: Wasserstoff durch Palladium), weil eine Potentialänderung nur unterhalb der Metall-Elektrode wirksam ist. Außerdem sind Empfindlichkeit und Reaktionszeit ohne zusätzliches Aufheizen des Transistors erheblich schlechter als bei der vorliegenden Erfindung.

Bekannt sind auch Flüssigkeitssensoren (ISFET) in IEEE Trans. Bio. Med. Eng. 17 (1970) 70 von P. Bergveld. Wenn diese Flüssigkeiten Elektrolyten sind, können sie

zugleich die Funktion der Metallelektrode und des Mediums übernehmen, in dem die gesuchten Lösungskomponenten an die Grenzfläche zum Isolator der EIS-Struktur (Elektrolyt-Isolator-Silizium) gelangen. Hierbei wird aber eine Hilselektrode in der Lösung für die Einstellung des jeweiligen Gate-Potentials benötigt.

Aufgabe der Erfindung ist es, mit den Mitteln der Mikroelektronik eine Gitterelektrode auszuführen, die einerseits das erforderliche elektrische Potential des Gates fixiert und andererseits die gesuchten Gase zur Isolator-Grenzfläche gelangen läßt, so daß sie am Rand oder unter der Gitterelektrode eine Änderung der Austrittsarbeit verursachen, die sich als Spannungs-, Schwellenspannungs- oder Kapazitäts-Änderung messen läßt.

Damit wird eine Anordnung geschaffen, die in einem großen Temperaturbereich den Nachweis einer Vielzahl verschiedenartiger Atome, Ionen oder Moleküle sowohl in Gasen als auch in Lösungen ermöglicht.

In Ausführungsbeispielen wird die Erfindung näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1a, b Schichtenfolge und Ausführungsform als MOS-Transistor nach Anspruch 1 und 2 (Schnitt: Bild 1a, Draufsicht: Bild 1b).

Fig. 2a bis c Schematische Darstellung der Wirkungsweise,

Fig. 3 Ausführungsform mit Schutzschicht 7,

Fig. 4 Diagramme zu Meßbeispielen von CO (Fig. 4a) und CH<sub>3</sub>OH oder H<sub>2</sub>O (Fig. 4b),

Fig. 5 Beispiel für die Selektivität der Anordnung zwischen CO und CH<sub>3</sub>OH,

Fig. 6 Ausführungsform mit selektierender Schicht 16,

Fig. 7 Differenzschaltung von zwei Anordnungen zur Erreichung des selektiven Nachweises bestimmter Teilchen.

Grundlage der Anordnung (Fig. 1) ist eine Schichtenfolge aus Halbleiter 1, z. B. ein n- oder p-dotiertes Siliziumplättchen, Isolator oder pn-Übergang 2 und spezieller Elektrode 3, im folgenden »Gitterelektrode« genannt, die als aktives Element bei Adsorption der nachzuweisenden Teilchen die elektrischen Eigenschaften der Struktur ändert. Eine vorteilhafte Realisierung der Anordnung, im folgenden »Sensor« genannt, ist durch eine Ausbildung dieser Struktur zum MOS-Transistor durch Einbringen von Drain- und Source-Gebieten 5 möglich.

Die »Gitterelektrode« 3 kann aus Metall, z. B. Palladium, Oxid, z. B. SnO<sub>2</sub>, oder organischen oder anorganischem Material bestehen. Elektrische Leitfähigkeit ist jedoch Voraussetzung. Weiterhin ist die »Porösität« wesentlich: Es müssen Kanäle 4 (Fig. 1) die gesamte Elektrode bis zum Isolator durchdringen. In diese Löcher können die Gasatome, Ionen oder Moleküle 6 eindringen und dort auf der Elektrode (Fig. 2a), oder auf der isolierenden Schicht 2 (Fig. 2b) oder auf der Grenzfläche der Schichten 2 und 3 (Fig. 2c) adsorbieren. Je nach Art der Teilchen und unterschiedlichen Adsorptionsmechanismen können verschiedene Lochgrößen geeignet sein, um die jeweils für die Adsorption bevorzugten Flächen zu optimieren. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit der Sensoren untereinander empfiehlt sich die Fotolithographie, womit man gleichförmige geometrische Löcher erzeugen kann; andere Verfahren zur Herstellung der notwendigen Porösität wären z. B. Ionenimplantation, Ionenstrahlätzung, Temperung, Sputtern, sinterartige Verfahren, das Aufbringen so dünner Schichten, daß nicht das gesamte Gate-Gebiet

bedeckt ist, oder der Aufbau der Elektroden-schicht aus größeren Körnern, die zwar auf dem Isolator zusammenhängen, zwischen denen aber Kanäle bleiben.

Bei großen Löchern kann es notwendig sein, die gegen den schädlichen Einfluß von Wasser oder Natrium-Atomen empfindliche isolierende Schicht 2, z. B. SiO<sub>2</sub>-Schicht, mit einer Schutzschicht 7 (Fig. 3) etwa Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> usw. zu bedecken, bevor die Gitterelektrode 3 aufgebracht wird.

Die derart erzeugte Struktur eignet sich mittels Messung der Schwellenspannungsverschiebung des MOS-Transistors sehr gut zum Nachweis schwankender Konzentrationen verschiedener Atome, Ionen oder Moleküle in Gasen oder Lösungen.

Als Beispiel für ein Gas, das von den anfangs genannten bekannten Verfahren bisher nicht nachgewiesen werden kann, aber von großer praktischer Bedeutung ist, sei eine CO-Konzentrationsmessung in Luft 9 und in Argon 8 angeführt (Fig. 4a).

Fig. 4b zeigt den Nachweis von Wasserdampf- 10 und Methylalkoholdampfkonzentration 11 in Luft.

Fig. 5 zeigt das Verhalten der Schwellenspannung des Sensors bei Zugabe von CO zur umgebenden Gasatmosphäre 12, Entfernen des CO aus der Atomsphäre 13, Zugabe von Methylalkoholdampf 14, sowie Entfernung desselben 15. Hieraus ist bereits eine erste Selektivität des Sensors ersichtlich, nämlich durch die Richtung der Schwellenspannungsverschiebung, abhängig vom Typ der Adsorption.

Weitergehende Selektion ist durch eine Schicht 16 möglich (Fig. 6):

- a) Aufbringen einer selektierenden Schicht, etwa eines Molekularsiebes oder einer Schicht mit molekularsiebähnlichen Eigenschaften
- b) eines organischen Polymers oder anorganischen Polymers wie z. B. Silizium-Sauerstoffverbindungen
- c) einer ionenselektiven Membrane oder einer Schicht mit ionenselektierenden Eigenschaften
- d) eines lösungsmittelhaltigen oder spezielle chemische Verbindungen enthaltenden organischen oder anorganischen Materials
- e) einer katalytisch wirkenden Schicht
- f) oder einer anders wirkenden Schicht, die zu einer Erhöhung der Selektivität führt.

Die Wirkungsweise dieser Schichten ist verschieden: in einigen Schichten können nur bestimmte Teilchen (17) eindringen, in anderen Schichten durch bevorzugte Adsorption (oder Chemisorption) werden bestimmte Teilchen bevorzugt an der dem Halbleiter zugewandten Seite der Elektrode adsorbieren, oder durch die Adsorption bestimmter Teilchen werden die dielektrischen Eigenschaften (z. B. Dielektrizitätskonstante) verändert.

Eine solche selektive Schicht kann auch auf die Gitterelektrode 3 aufgebracht werden. Dieses Verfahren kann jedoch zu niedrigerer Empfindlichkeit und verringerter Ansprechgeschwindigkeit führen.

Zum selektiven Nachweis bestimmter Stoffe, für die keine spezielle selektive Schicht vorhanden ist, und für die auch kein selektierender Adsorptionsmechanismus existiert, können Differenzschaltungen derartiger Sensoren dienen (Fig. 7), wobei ein Transistor z. B. für eine Vielzahl vorhandener Stoffe einschließlich des nachzuweisenden sensitiv ist, der andere auf die umgebenden Stoffe ebenfalls anspricht, genau auf die nachzuweisende Teilchenart jedoch nicht.

Solche Differenzschaltungen können auch verwendet

werden, um unerwünschte Einflüsse von Änderungen der physikalischen Umwelt (Temperatur, elektrische Felder, Licht usw.) zu eliminieren.

Durch Sensoren gemäß der vorliegenden Erfindung kann beispielsweise der CO-Gehalt von Auspuffgasen bei Verbrennungsmotoren gemessen und durch Regelung vermindert werden. Eine weitere Anwendung ist z. B. die Messung des Methangehaltes in Bergwerken unter Tage.

Hierzu 8 Blatt Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

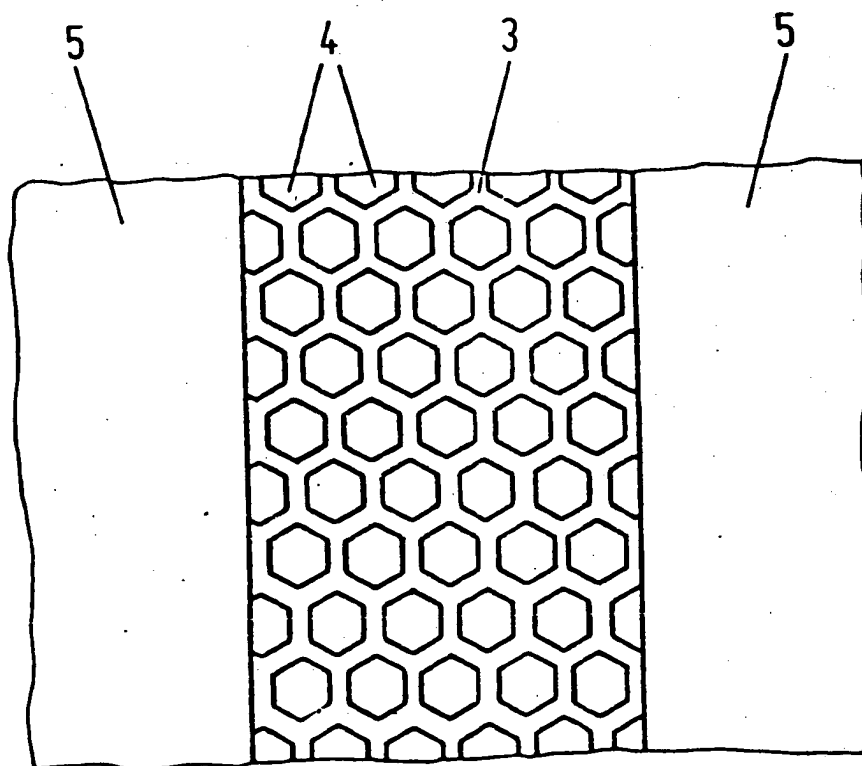


Bild 1b



2947050

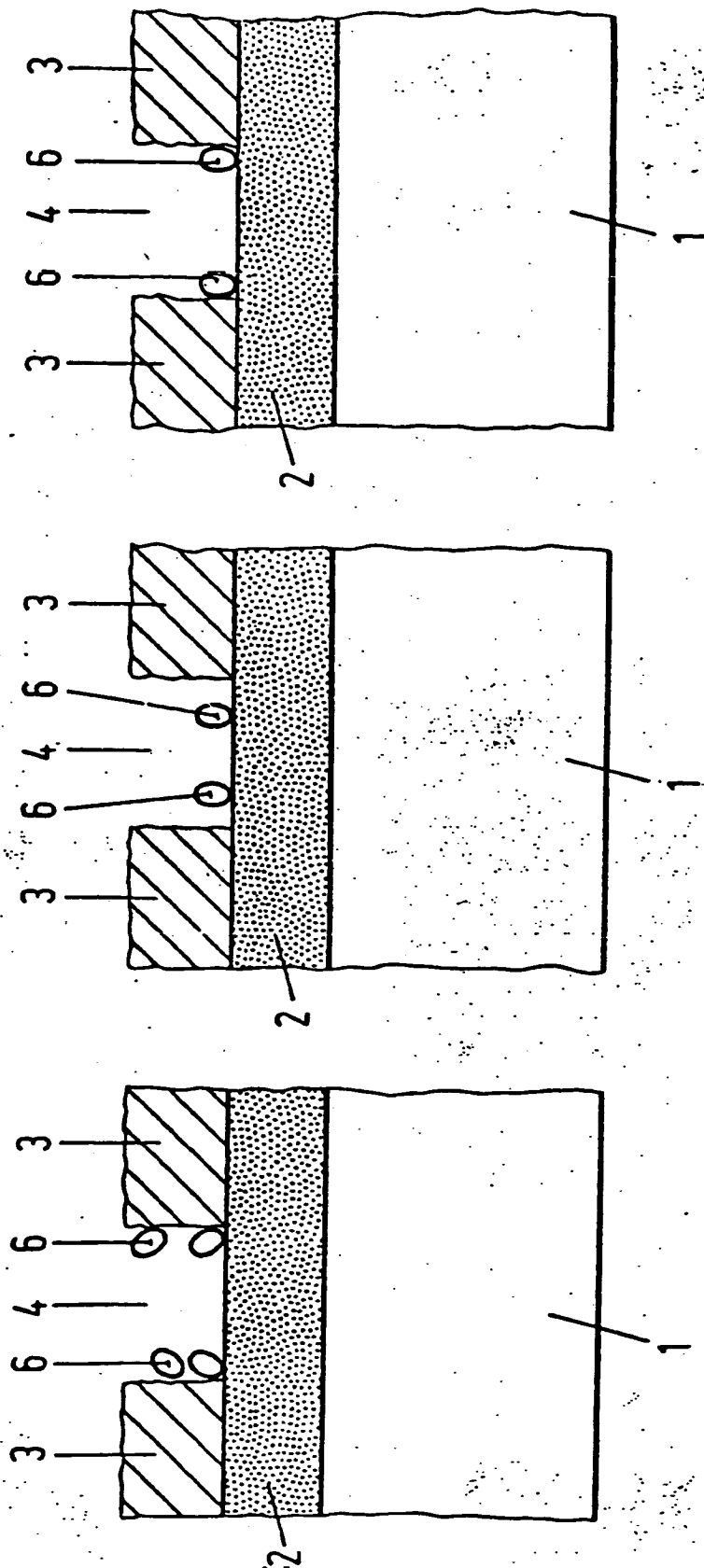


Bild 2c

Bild 2b

Bild 2a

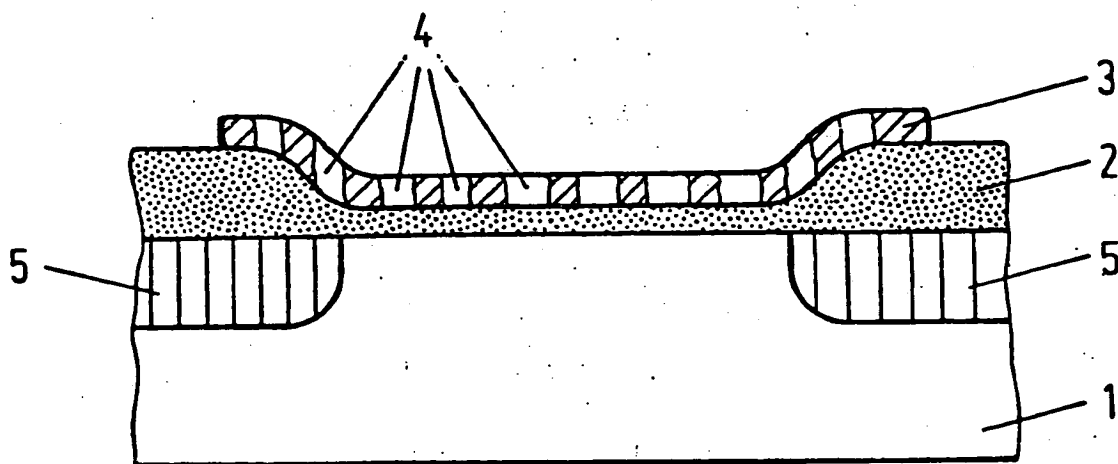


Bild 3

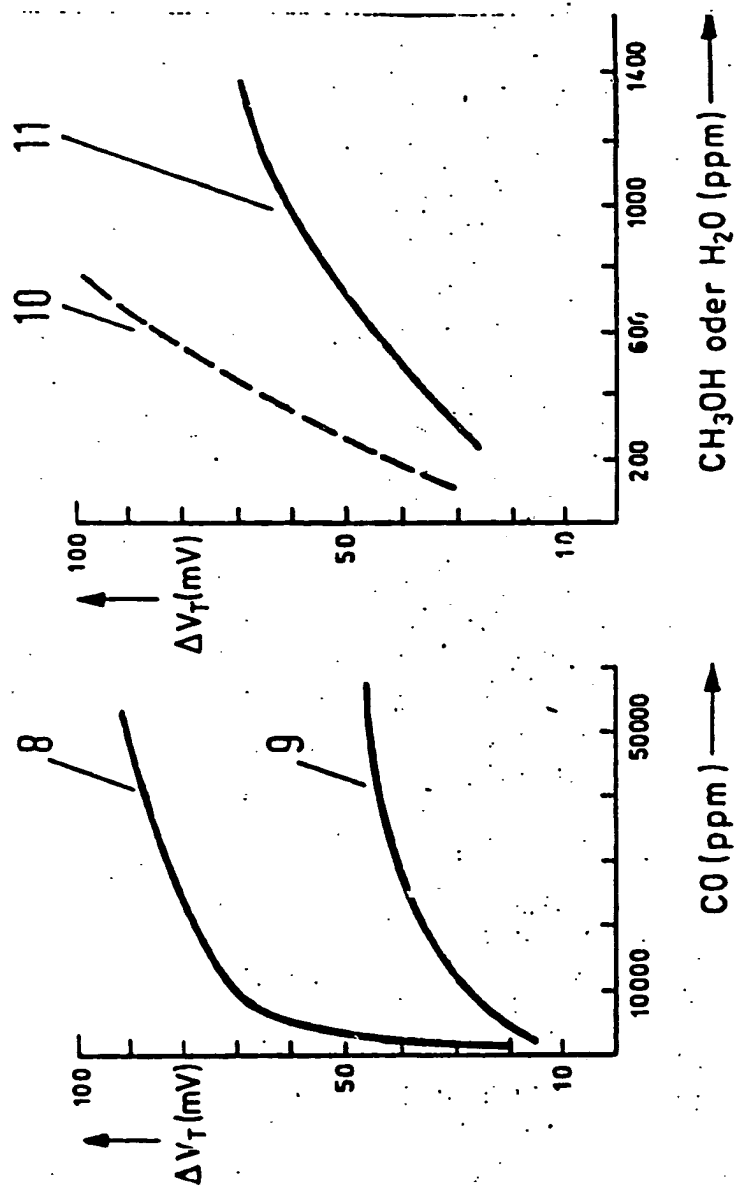


Bild 4a

Bild 4b

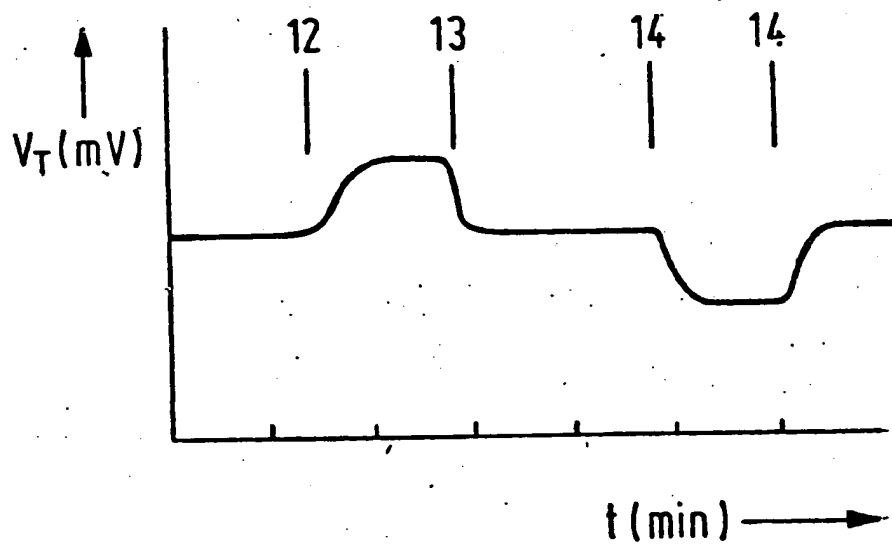


Bild 5

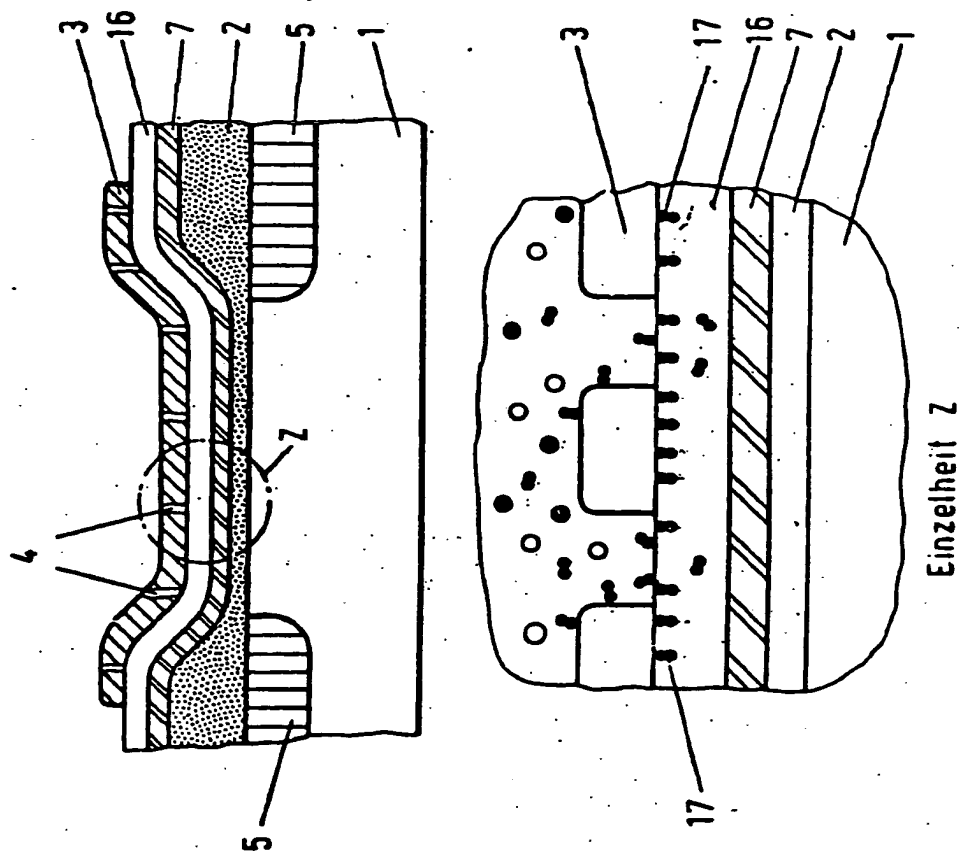


Bild 6

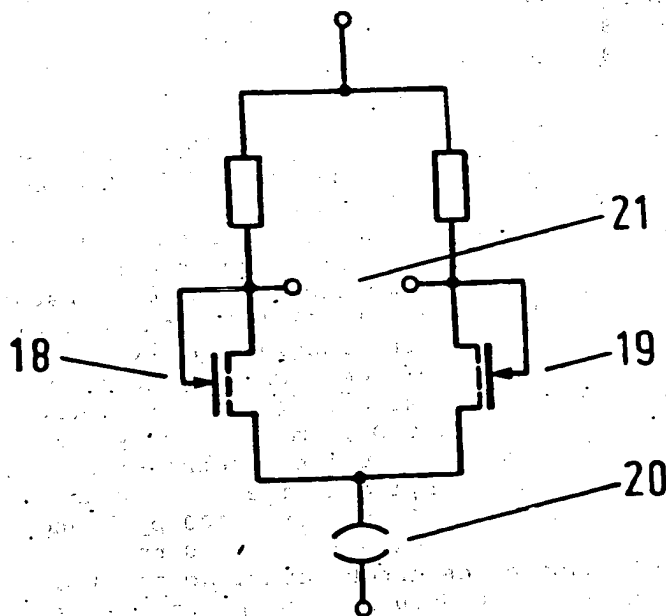


Bild 7